

PCT/JP98/02954 6

29.06.98

日本特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 14 AUG 1998
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 7月 2日

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第176904号

出願人
Applicant(s):

日東電工株式会社

09/462109

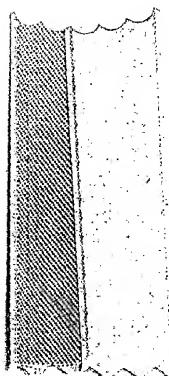
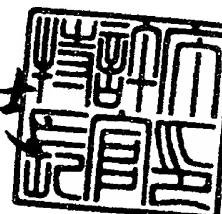


PRIORITY DOCUMENT

1998年 7月 31日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

佐山建志



出証番号 出証特平10-3060528

【書類名】 特許願
【整理番号】 R1514
【提出日】 平成 9年 7月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01D 70/56
【発明の名称】 複合逆浸透膜の製造方法
【請求項の数】 3
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内
【氏名】 廣瀬 雅彦
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内
【氏名】 伊藤 弘喜
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内
【氏名】 小原 知海
【特許出願人】
【識別番号】 000003964
【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100095555
【弁理士】
【氏名又は名称】 池内 寛幸
【電話番号】 06-361-9334
【選任した代理人】
【識別番号】 100076576

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005971

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合逆浸透膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Cも前記層に接触させることにより架橋ポリアミドスキン層を形成する複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項 2】 溶液Cに接触させた後、酸性水溶液およびアルカリ性水溶液の少なくとも一方の水溶液に接触させる請求項1に記載の複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項 3】 得られる複合逆浸透膜の性能が、供給液0.05重量%食塩水、操作圧力5kgf/cm²、温度25°C、pH 6.5の条件で評価したとき、塩阻止率が98%以上、透過水量が0.5m³/m²・日以上である請求項1または2に記載の複合逆浸透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状混合物の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜の製造方法に関し、詳しくは、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする薄膜を備えた高塩阻止率と高透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法に関する。

【0002】

このような複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適であり、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。その他に、食品用途等で有効成分の濃縮等にも用いることができる。

【0003】

【従来の技術】

従来より、非対称逆浸透膜とは構造の異なる逆浸透膜として、多孔性支持体上に異質的に選択分離性を有する薄膜を形成してなる複合逆浸透膜が知られている。

【0004】

このような複合逆浸透膜として、現在、多孔性支持体上に、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミド製薄膜を有するものが多く提案されている（例えば、特開昭55-147106号公報、特開昭62-121603号公報、特開昭63-218208号公報、特開平2-187135号公報等）。また、多孔性支持体上に、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミド製薄膜を有する複合逆浸透膜も提案されている（例えば、特開昭61-42308号公報等）。

【0005】

しかしながら、前記従来の複合逆浸透膜は、高い脱塩性能及び水透過性を有するが、未だ十分でなく、さらに高い脱塩性能を維持したまま水透過性を向上させることが、効率面などの点から要求されている。これらの要求に対し、各種添加剤を使用する技術（例えば、特開昭63-12310号等）が提案されているが、前記要求に到達するレベルの複合逆浸透膜を得ることができないのが現状である。

【0006】

また特許第2505440号（特開昭63-178805号公報）において、2段階反応により薄膜を形成する方法であって、2段階目に低濃度の多官能性反応試薬を含ませる方法が提案されているが、この方法により得られた複合逆浸透膜は、塩阻止率は若干高くなるものの透過速度は逆に低下しており、この方法によっても、前記要求を満たす複合逆浸透膜は得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の複合逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Cも前記層に接触させることにより架橋ポリアミドスキン層を形成するという構成を有する。

【0009】

この方法によれば、従来の複合逆浸透膜よりも優れ、また現在要求されているレベルの性能あるいはそれ以上の性能を有する複合逆浸透膜を製造することが可能となる。

【0010】

本発明において、溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化物の濃度が、溶液Bに含まれる多官能性酸ハロゲン化物の濃度の1.2倍以上であることが好ましく、特に好ましくは、1.3倍以上で5000倍以下の範囲である。すなわち、1.2倍未満の場合は、高阻止率、高透過水を併せ有する複合逆浸透膜が得られないおそれがあり、逆に5000倍を超える場合は、それに見合う性能の向上が得られずコスト的または効率的に不利となるおそれがあるからである。なお、前記濃度の基準は、特に制限されず、例えば重量基準であってもよい。

【0011】

本発明において、溶液Cに接触させる際に、未反応の溶液Bが残存していることが好ましい。なお、溶液Bが残存しているとは、溶液Cに接触させる際に、目視で溶液Bが確認できることをいう。溶液Cに接触させる際に溶液Bが残存していないなくても、高阻止率、高透過水を併せ有する複合逆浸透膜が得られるが、溶液Bが残存していれば、それ以上に高性能の複合逆浸透膜が得られる。

【0012】

本発明で好ましく用いられる溶液Bとしては、例えば、水非混和性有機溶剤があげられ、このなかで、例えば、炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等）、ハロゲン系炭化水素（例えば、四

塩化炭素、トリクロロトリフルオロエタン、ジフルオロテトラクロルエタン) 等が特に好ましく用いられる。

【0013】

本発明において、前記溶液Cに接触させた後、酸性水溶液およびアルカリ性水溶液の少なくとも一方の水溶液に接触させることが好ましい。前記酸性水溶液としては、例えば、pH 1~5の水溶液があげられ、この溶液の酸性物質としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸等があげられる。前記アルカリ性水溶液としては、例えば、pH 8~13の水溶液があげられ、この溶液のアルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム等があげられる。

【0014】

本発明において、前記溶液Bおよび前記溶液Cの少なくとも一方の溶液に含まれる多官能性酸ハロゲン化物が親水基を有していることが好ましい。ここでいう親水基とは、例えば、 $-COOX$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3X$ 、 $-OSO_3X$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR_3Y$ 、 $-(OCH_2CH_2)-$ である。なお、前記Xは、水素原子、アルカリ金属または NH_4 を示し、Rは水素原子またはアルキル基を示し、Yはハロゲンを示す。前記溶液Bおよび溶液Cの少なくとも一方の溶液に含まれる多官能性酸ハロゲン化物が親水基を有していなくても高阻止率、高透過水を併せ有する複合逆浸透膜が得られるが、親水基を有した方が効果が大きい。

【0015】

本発明において、得られる複合逆浸透膜の性能が、逆供給液0.05重量%食塩水、操作圧力 5 kgf/cm^2 、温度25℃、pH 6.5の条件で評価したとき、塩阻止率が98%以上、透過水量が $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは、塩阻止率が99%以上、透過水量が $0.7\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 以上である。このレベルの塩阻止率、透過水量が得られれば、実際の運転圧力を 5 kgf/cm^2 以下、例えば 3 kgf/cm^2 位の低圧力で運転しつつイオンを除去できるため、本複合逆浸透膜を用いた設備の配管を、ポリ塩化ビニル等の安価な材料のパイプで組むことが可能となり、コスト的に有利となる。また、前記性能の複合逆浸透膜であれば、水道水レベルの圧力でも十分に使用できる。

【0016】

【発明の実施の形態】

【0017】

つぎに、本発明の実施形態を説明する。

【0018】

本発明で使用する前記溶液Aに含まれるアミン成分は、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能アミンであれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂環式の多官能アミンがあげられる。前記芳香族多官能アミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等があげられる。また脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン等があげられる。また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等があげられる。これらのアミンは、単独として用いられてもよく、2種類以上の混合物として用いられてもよい。

【0019】

前記溶液Aは前記アミン成分の他に、他の成分を含有していてもよい。例えば、製膜を容易にし、または得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

【0020】

また、特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にする、アミン溶液の支持体への吸収性を良くする、縮合反応を促進する等の点で、前記溶液Aに好適に用いられる。

【0021】

また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を前記溶液Aに含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミンを含有する溶液Aの多孔性支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。また、特開平8-224452号公報に記載の溶解度パラメーター $8 \sim 14$ (cal/cm^3) $^{1/2}$ の物質を溶液Aに含有させたり反応物に存在させることで透過流束を高めることができる。

【0022】

さらに、上記界面での重縮合反応を促進するために、前記溶液Aに、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。

【0023】

本発明で使用される前記溶液Bおよび溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化物は、特に限定されず、芳香族、脂肪族、脂環式等の多官能性酸ハロゲン化物があげられる。かかる芳香族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸クロライド等があげられる。

【0024】

また脂肪族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0025】

また脂環式多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブantanテトラカルボン酸クロライド、シクロpentantanトリカルボン酸クロライド、シクロペンantanテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブantanジカルボ

ン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0026】

本発明において、前記アミン成分と前記酸ハライド成分とが界面重合することにより、多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とする薄膜（架橋ポリアミドスキン層）が形成される。

【0027】

上記酸ハライドを含有する溶液B、溶液C及び多官能アミンを含有する溶液Aにおいて、酸ハライド及び多官能アミンの濃度は、溶液Bと溶液Cの多官能性酸ハロゲン化物の濃度比が前記所定の範囲内であれば特に限定されるものではないが、溶液Bの酸ハライドは、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、溶液Cの多官能性酸ハロゲン化物は通常0.02～50%、好ましくは0.06～20%であり、多官能アミンは、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

【0028】

本発明において、前記薄膜を支持する多孔性支持体は、薄膜を支持し得る物であれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々の材料から形成されたものをあげることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンから形成された多孔性支持膜が好ましく用いられる。

【0029】

前記多孔性支持膜は、通常、約25～125μm、好ましくは約40～75μmの厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0030】

本発明の製造方法は、前述の材料を用い、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、前記多孔性支持体上に、塗工により多官能アミンを含有する溶液Aを被覆して第1の層を形成し、この第1の層上に多官能酸ハライド化合物を含有する溶液Bを塗工して被覆した後、さらに前記溶液Cを塗工により被覆

し、通常約20～150℃、好ましくは約70～130℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間加熱乾燥して、架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜（架橋ポリアミドスキン層）を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約0.02～2μm、好ましくは約0.1～1.0μmの範囲にある。

【0031】

また、本発明の複合逆浸透膜の製造方法において、特公昭63-36803号公報に記載されているように、次亜塩素酸等による塩素処理を行って塩阻止性能をさらに向上させることもできる。

【0032】

【実施例】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0033】

(実施例1)

m-フェニレンジアミン2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウム0.15重量%、トリエチルアミン2.0重量%、カンファースルホン酸4.0重量%、イソプロピルアルコール8重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0034】

ついで、前記支持膜の表面に、トリメシン酸クロライド0.12重量%を含むイソオクタン溶液を溶液Bとして接触させ、その溶液Bが目視で乾かないうちに、トリメシン酸クロライドを0.5重量%を含むイソオクタン溶液を溶液Cとしてさらに前記層に接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、前記支持膜上に架橋ポリアミドスキン層を形成し、複合逆浸透膜を得た。

【0035】

得られた複合逆浸透膜の性能は、500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を5kgf/cm²の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.5%、透過流束は1.1m³/m²日であった。

【0036】

(実施例2、3、比較例1、2)

実施例1において、溶液Cのトリメシン酸クロライド濃度を変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。これらの複合逆浸透膜の性能評価を、実施例1と同様にして行った。その結果を下記の表1に示す。

【0037】

(実施例4)

実施例1において、溶液Bが目視で乾いた後溶液Cと接触させる以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。この複合逆浸透膜の性能評価を実施例1と同様にして行った。その結果を下記の表1に示す。

【0038】

【表1】

	溶液C中の多官能性酸ハロゲン化物濃度(wt%)	塩阻止率(%)	透過流束(m ³ /m ² 日)
実施例2	0.25	99.5	0.9
実施例3	1.0	99.5	1.0
実施例4	0.50	99.5	0.8
比較例1	0.00	93	0.7
比較例2	0.12	97	0.7

【0039】

前記表1から分かるように、溶液Cのトリメシン酸クロライド濃度が、溶液Bのトリメシン酸クロライド濃度より高い実施例では、透過流速および塩阻止率が共に高く、高性能の複合逆浸透膜であることが分かる。特に、溶液Bが未乾燥の状態で溶液Cを接触した実施例1、2、3は、その性能が優れていた。

【0040】

【発明の効果】

以上のように、本発明の複合逆浸透膜の製造方法によれば、現在要求されているレベルと同等かそれ以上の高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜を提供することが可能となる。この高性能の複合逆浸透膜を用いれば、低い運転

圧力でも塩等の分離が十分に可能であるため、例えば、水浄化装置の配管をポリ塩化ビニル等の安価な材料のパイプで組むことが可能となって、コスト的に有利となる。また、本発明により得られた複合逆浸透膜は、水道水レベルの圧力でも使用できるため、家庭用水浄化装置にも適用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを塗工して層を形成し、この層に多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを接触させ、その後、前記溶液Bよりも高濃度の多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Cも前記層に接触させることにより架橋ポリアミドスキン層を形成する。前記溶液Cに含まれる多官能性酸ハロゲン化物の濃度は、溶液Bに含まれる多官能性酸ハロゲン化物の濃度の1.2倍以上であることが好ましい。また、溶液Cに接触させる際に、未反応の溶液Bが残存していることが好ましい。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

〈認定情報・付加情報〉

【特許出願人】

【識別番号】 000003964
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100095555
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 池内・佐藤特許事務所
【氏名又は名称】 池内 寛幸
【選任した代理人】
【識別番号】 100076576
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 池内・佐藤特許事務所
【氏名又は名称】 佐藤 公博

出願人履歴情報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社